АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

На правах рукописи

В. Н. ЛАВРЕНЧУК

ГЕОХИМИЯ ГАЛЛИЯ В БОКСИТАХ
(на примере месторождений Казахстана и некоторых других районов)

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

(121-геохимия)



Москва - 1969

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

На правах рукописи

В. Н. ЛАВРЕНЧУК

ГЕОХИМИЯ ГАЛЛИЯ В БОКСИТАХ
(на примере месторождений Казахстана и некоторых других районов)

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

(121-геохимия)



Москва-1969

Работа выполнена в Центрально-Казахстанском Геологическом управлении.

Научный руководитель - доктор геолого-минералогических наук Г.И.Бушинский.

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук профессор Д.П.Сердюченко и кандидат геолого-минералогических наук О.В.Вершковская.

Оппонирующая организация - Лаборатория осадочных полезных ископаемых (ЛОПИ) МГ СССР.

Автореферат разослан "   " ________ 1969 г.

Защита диссертации состоится "   " _______ 1970 г. на заседании Ученого совета Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ).

Адрес: Москва, Ж-127, Садовническая наб., 71.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМГРЭ.

Ученый секретарь совета Э.А.Северов

В В Е Д Е Н И Е

За 140 лет изучения бокситов накоплен огромный фактический материал по условиям их залегания, стратиграфии, минералогии и др. вопросам. В то же время геохимия бокситов изучена очень слабо. Даже в отношении главных рудообразующих элементов нет единой точки зрения на их поступление из горных пород, характер перемещения в рудной зоне, процессы первичного и вторичного минералообразования и др. В большей мере это относится к малым элементам, изучение которых началось сравнительно недавно из-за отставания методов количественного анализа.

В бокситах содержится большое количество малых элементов. Из них промышленный интерес в настоящее время представляет только галлий, которому и посвящена диссертационная работа.

Галлий - мягкий, пластичный металл, серебристо-белого цвета, с целым рядом удивительных свойств. Он имеет низкую температуру плавления (29,75°C), высокую температуру кипения (1983°C), способен образовывать сплавы со многими металлами, расширяется при затвердевании (на 3,2%), в жидком виде обладает высокой отражательной способностью и др. Благодаря этим и другим свойствам галлий нашел широкое применение в атомной и полупроводниковой технике, радио- и электротехнике, в оптике и медицине, металлургии и приборостроении.

В природных соединениях галлий - трехвалентный металл. По химическим свойствам близок к алюминию. Гидроокись галлия является электролитом, очень близким к идеальной амфотерности. Кислотные же свойства у гидроокиси алюминия выражены довольно слабо. В щелочной среде $Ga(OH)_3$ растворяется лучше $Al(OH)_3$, чем пользуются на глиноземных заводах для разделения элементов. В кислых

условиях $Ga(OH)_3$ осаждается при pH 3,0–4,2, а $Al(OH)_3$ при pH 4,I. Свежеосажденные гидроокиси алюминия и железа хорошо адсорбируют гидроокись галлия. В условиях обычного давления и температуры она дегидратируется до моногидроокисного состояния.

Наряду с близостью к алюминию галлий по ряду важнейших физических и химических констант проявляет близость к трехвалентному железу. Сюда относятся: величины ионных радиусов и соответственно ионных потенциалов, величины потенциалов ионизации и др. Таким образом, возможность изоморфного замещения $Ga^{+3} \rightarrow Al^{+3}$ и $Ga^{+3} \rightarrow Fe^{+3}$ примерно одинакова. По данным разных авторов, в магнетитах отмечаются содержания галлия до I00–I20 г/т.

Мы поставили перед собой задачу дать количественную оценку содержаний галлия в литологических разностях бокситов, изучить распределение по структурным составляющим (бобовины и цемент, магнитные и немагнитные части, тяжелые и легкие фракции и др.), проследить зависимость содержаний от главного компонента алюминия и возможную связь галлия с трехвалентным железом, наметить поведение галлия при силикационном и сернокислотном выветривании бокситов и провести эксперименты для выяснения возможных форм существования галлия в бокситах.

Поставленные вопросы решались на бокситах из месторождений Казахстана, Сибири, Урала и Украины. Наиболее обстоятельно изучались пробы из месторождений Казахстана: Софиевского, Майбалыкского, Аркалыкского, Краснооктябрьского, Козыревского и Ново-Ильинского.

Секционные пробы отбирались из скважин Софиевского и Майбалыкского месторождений Казахстана, из Барзасского в Сибири и Высокопольского на Украине. Из других месторождений мы изучали штуфные пробы. Всего проанализировано на основные компоненты и галлий около 500 проб. Одна половина их приходится на неразделенные пробы, а другая – на отдельные составляющие бокситов. Кроме химического анализа для изучения вещества применялся термический анализ и метод иммерсионной микроскопии. Разделение бокситов на бобовины и цемент производилось вручную; магнитные части выделялись из сухого вещества, а также разбавленного водой; тяжелые фракции получались при отстаивании в бромоформе, жидкости Туле, в меньшей мере – при центрифугировании в указанных жидкостях. Для удаления из бокситов железа применялась соляная кислота.

В основу диссертации положены материалы, полученные в те-

матической партии ЦКГУ в 1961-1963 годах.

Вся работа по изучению вещественного состава бокситов выполнена автором лично. Разделение бокситов на составляющие также производилось диссертантом или под его руководством сотрудниками группы П.О.Миллером, Р.Н.Сениной и Н.М.Шелеховой. Галлий определялся колориметрическим методом с родамином В в химической лаборатории Центрально-Казахстанского геологического управления группой химиков под руководством Т.С.Кишко и З.И.Шацкой. В этой лаборатории выполнялись и силикатные анализы бокситов.

В обсуждении материалов принимали участие И.В.Орлов, О.В.Иванов, Б.А.Тюрин, Н.А.Лисицына, С.И.Бенеславский, В.В.Бурков, М.В.Пастухова, М.В.Голицын, М.О.Омаров, М.Л.Габай,В.А.Теняков, В.И.Серых, В.И.Щибрик, М.П.Щебуняев.

Выполнение настоящей работы стало возможным благодаря вниманию и поддержке со стороны докторов А.К.Гладковского (Свердловск), Г.И.Бушинского (Москва), Д.Бардоши и геолога Э.Дудич (Будапешт, Венгрия). Всем перечисленным лицам выражаю искреннюю сердечную благодарность.

За присылку специальной литературы диссертант признателен также югославским ученым М.Каршулину (Загреб) и А.Грубичу (Белград).

Краткие сведения о содержании галлия в изверженных горных породах

В.М.Гольдшмидт и К.Петерс (1938) установили, что в области литофильного сообщества элементов галлий является спутником алюминия, однако в ходе развития фракционной кристаллизации изверженных пород "галлий, в противоположность алюминию, несомненно, накапливается в остаточных магмах".

По мнению Л.А.Борисенок и Л.В.Таусона (1959), "в пределах одного магматического комплекса отношение между содержаниями галлия и алюминия практически остается постоянным... Незначительное накопление галлия происходит только на самых заключительных этапах дифференциации (при образовании жильных аплитов)".

Нами составлена сводка по содержанию галлия в главных типах изверженных пород по данным разных авторов (Санделл,1952;Виноградов, 1959, 1962; Турекьян и Ведеполь, 1961 и др.). По большинству данных, Ga/Al отношение увеличивается от ультраосновных

пород до щелочных, т.е. имеет место относительное накопление галлия по сравнению с алюминием. В абсолютных же цифрах значительно обогащены галлием только щелочные породы – до 40 г/т против 18–20 г/т в основных, средних и кислых породах.

Из данных по содержанию галлия в породообразующих минералах главных типов изверженных пород (по материалам Ноккордса и Митчелла, 1952; Борисенок, 1959; Бартона и др., 1959; и др.) видно, что в амфиболе и биотите из кислых пород галлия значительно больше, чем в аналогичных минералах из средних пород, тогда как в К-полевом шпате и плагиоклазе содержания близкие. Но поскольку последние минералы в количественном отношении преобладают, то они выступают в роли носителей галлия и маскируют истинную картину поведения элемента в породах.

Из краткого обзора по распространенности галлия следует, что содержания этого элемента в основных и средних породах, потенциальных источниках для образования бокситов, очень близки между собой. По ультраосновным породам в силу низкого содержания в них алюминия бокситы образуются редко, по кислым – не образуются совсем из-за наличия крупнозернистого кварца. Щелочные же породы в результате латеритного выветривания дают бокситы отличного качества, с высоким содержанием ряда малых элементов, в том числе галлия. Однако высокие содержания последнего элемента могут быть и в бокситах, образовавшихся по осадочным породам, обогащенным слюдистыми минералами. Таким образом, по содержанию галлия в бокситах трудно судить о материнском субстрате, хотя привлечение этого элемента для решения некоторых генетических вопросов может принести определенную пользу.

Галлий в бокситах. Обзор

Впервые на присутствие галлия в бокситах и глинах указали В.Н.Хартли и Х.Ремедж в 1897 году. Ими же было отмечено, что галлий в этих образованиях сопровождает алюминий. Этот вывод подтвердили В.М.Гольдшмидт и К.Петерс (1931). Они же указали, что соотношение масс галлия и алюминия в природе не остается постоянным и связано с различием в основности их гидроокисей. В более поздней работе В.М.Гольдшмидта (1954) подчеркивается недостаточность наших знаний о геохимии элемента в процессах выветривания, в частности о том, в какой мере изменение галлий-алюминиевого

отношения в бокситах зависит от вариаций относительных количеств элементов в первичных породах или "от более или менее эффективной сепарации галлия от алюминия в процессе образования бокситов". В этой работе, как и в предыдущей, не рассматривался вопрос о связи галлия с трехвалентным железом, хотя и сказано о недостаточности наших знаний. "Очень мало известно о том, ассоциирует ли галлий в процессах выветривания и почвенных формациях только с Al^{+3} или также и с Fe^{+3}...".

В 1947 году были выполнены определения галлия в 9 пробах бокситов Индии, а в 1952 году - в бокситах Арканзаса, США. Было изучено спектрографическим методом 3 образца нефелиновых сиенитов и 14 образцов бокситов и бокситовых глин.

В 1951 году С.И.Бенеславским написана статья "Галлий и ванадий в бокситах СУБР". В ней показано, что содержание галлия в бокситах этого района изменяется в основном в пределах 0,004-0,005%, не зависит от литологических разностей и от глубины взятия образцов. О форме присутствия галлия в бокситах С.И.Бенеславский высказывается в самой общей форме -"обычно улавливается Al^{+3} и Fe^{+3}". По этому же поводу в другой работе (1963) им указано, что видимо, галлий не образует самостоятельных минералов, а входит в решетки диаспора, бёмита и гиббсита, частично улавливаясь минералами трехвалентного железа.

Специально малым элементам в бокситах посвящена работа К.Ф.Терентьевой (1959). Поднятые вопросы о накоплении малых элементов в литологических разностях бокситов, их минеральных компонентах, тяжелых и легких фракциях и др., остались по существу неразрешенными из-за недостатка фактического материала.

Содержание и распределение галлия в бокситах Венгрии изучал Д.Бардоши. В работе 1955 года среднее содержание галлия в рудном теле на основании спектральных определений составляет 0,01582%. Эта цифра явно завышена и должна быть снижена до 0,005-0,006% галлия. Именно такие содержания галлия в различных месторождениях Венгрии дает Д.Бардоши в другой своей работе (1957).

В статье 1962 года К.Ф.Терентьева и Ф.Г.Пасова дают следующие коэффициенты концентрации галлия в бокситах по отношению к кларку в земной коре (0,0015%): для Барзасского и Восточного месторождений (Западная Сибирь) - больше 2-х, для Ендинского (Енисейский кряж) и Аркалыкского (Северный Казахстан) месторождений больше 4-х. Эти величины намного отличаются от ранее указанных

(I.2-I,8) и, очевидно, близко соответствуют действительным.

В обзорных работах по редким элементам - К.Краускопфа (1955) и В.Н.Холодова (1959) о галлии приводятся общие сведения, основанные на литературных данных. В геохимию галлия оба исследователя не внесли ничего нового. В отношении бокситов это справедливо также и для статьи Д.М.Шоу (1957). Важной сводкой по галлию является работа О.В.Вершковской и др. (1960). Однако и в этой работе галлию в бокситах уделено незаслуженно малое внимание - всего 2 страницы из 146. Авторы справедливо отмечают, что, по данным химических анализов, содержания галлия в бокситах более высокие и ближе к истинным, чем по данным спектрального анализа. Они не рассматривали вопрос о возможной связи галлия с трехвалентным железом, "хотя такая связь кажется вполне вероятной...". О.В.Вершковская и др. также подчеркивали, что "наши представления о формах и характере переноса иона галлия почти во всех случаях не выходят за пределы самых приблизительных предположений".

Из сказанного ясно, что вопросы геохимии галлия в зоне гипергенеза освещены и в сводке по галлию за 1960 год крайне недостаточно. Об этом свидетельствуют и те задачи, которые поставили О.В.Вершковская и др. (1960) в заключении своей работы. Вот некоторые из них: изучение распределения галлия в различных типах осадочных пород, выявление особенностей концентрации галлия в магнетите, продолжение изучения особенностей изоморфного вхождения галлия в кристаллическую решетку минералов алюминия, выяснение возможностей изоморфизма галлия с железом и др.

Специально вопросу геохимии галлия в гумидном литогенезе посвящена статья А.А.Мигдисова и Л.А.Борисенок (1963). К сожалению, авторы рассматривают широкий круг вопросов на небольшом количестве средних проб (с учетом территории, выделения фациальных зон и разнообразия осадков), к тому же без контроля спектрального анализа химическим. Мне представляется, что их данные по галлию являются заниженными, в связи с чем и выводы в применении к бокситам не соответствуют действительности.

Для отложений Яснополянского бассейна Русской платформы А.А.Мигдисов и Л.А.Борисенок получили среднее галлий-алюминиевое отношение ($Ga \cdot 10^4/Al$) в бокситах - 2,18 и в глинах - 1,46. Эти цифры опровергают вывод авторов о самой тесной связи галлия с алюминием в процессе гумидного осадкообразования, а также о большей концентрации в продуктах гидролиза первого элемента по срав-

нению со вторым.

Для основных, средних и кислых изверженных пород $Ga \cdot 10^4/Al$ отношение по К.К.Турекьяну и К.Х.Ведеполю (1959) равно 2,2, 2,1 и 2,4 соответственно, то же по А.П.Виноградову (1962) - 2,5, 2,26 и 2,6. Для щелочных пород это отношение будет еще выше. Значения же А.А.Мигдисова и Л.А.Борисенок для глин ниже указанных и говорят о рассеивании галлия по сравнению с алюминием. На этом вопросе необходимо было остановиться потому, что многими авторами делаются недостаточно обоснованные выводы о поведении галлия в зоне интенсивного химического выветривания, приводящего к образованию гидролизатных осадков.

Из сделанного обзора видно, что изучение галлия в бокситах до настоящего времени не вышло из предварительной стадии. Приводимые в литературе данные носят случайный, отрывочный характер. Как правило, содержания даются на руду в целом (при отсутствии химических анализов на основные компоненты) или на отдельные минералы, без указания степени чистоты и места взятия. Такой подход к бокситовым породам не мог внести достаточной ясности в геохимию галлия в них.

Закономерности распределения галлия в бокситах

Большая часть наших анализов относится к бокситам Казахстана. На территории этой республики известно несколько промышленных месторождений и большое количество рудопроявлений бокситов. В диссертации приведена краткая характеристика месторождений, в которых мы изучали малые элементы: Краснооктябрьского, Амангельдинского, Софиевского, Козыревского и Ново-Ильиновского. Дается химический и минералогический состав бокситов и бокситовых пород из указанных месторождений.

Распределение галлия наиболее детально изучено нами в бокситах Софиевского месторождения. По составу эти бокситы гиббситовые, по структуре - обломочно-бобовые. Кроме гиббсита в существенных количествах в них присутствуют каолинит, гематит и магнитные минералы железа (магнетит-маггемит по данным А.К.Гладковского и А.К.Шаровой, 1955). Наличие последних позволяет делить пробы бокситов на магнитную и немагнитную части, т.е. получать в известной мере концентраты железистых и глиноземных минералов, не

прибегая к методам химической обработки. С другой стороны, такое деление важно и в генетическом смысле, так как магнитные минералы концентрируются только в бобовинах.

При изучении распределения галлия в литологических разностях бокситов мы установили, что галлия меньше в глинистых бокситах (42 г/т, 26 проб) и больше в каменистых (65 г/т,4I проба). Галлий-алюминиевое отношение ($Ga \cdot IO^4/Al$) в них также не совпадает. Для каменистых бокситов оно равно 2,85 и указывает на обогащение их галлием по сравнению с алюминием, для глинистых бокситов оно равно 2,0 и совпадает с отношением галлия к алюминию в основных и средних породах (Турекьян и Ведеполь, I96I; Виноградов, I962). Подобное совпадение говорит, по-моему, о параллельном накоплении родственных гидролизатов в процессе становления глинистых продуктов в зоне гипергенеза.

Представлялось интересным проанализировать бобовины и цемент, с тем, чтобы сравнить содержание алюминия и галлия в них и попытаться выяснить характер зависимости между этими элементами. Выделить вручную бобовины оказалось делом нетрудным, а чистый цемент - практически невозможным, так как в нем остается то или иное количество мельчайших бобовин. В этой связи ведется сравнение вещественного состава бобовин и неразделенных проб. Из полученных данных следует, что максимальные содержания галлия как в абсолютных цифрах, так и в отношении к алюминию, приходятся на бобовины - до I20-I50 г/т Ga и величине $Ga \cdot IO^4/Al$ до 5,0-7,2 (табл.I). Обедненность цемента галлием по сравнению с бобовинами несомненна. Чем больше в той или иной пробе будет бобовин, тем больше в ней окажется и галлия. Именно этим и объясняются значительные колебания в содержании галлия по отдельным пробам, при близких или равных содержаниях алюминия в них. Максимальные количества галлия падают на бобовины из каменистых бокситов.Сказывается ли высокое содержание алюминия в них или здесь действуют генетические причины? Помочь ответить на этот вопрос должны были эксперименты по разделению бобовин на магнитную и немагнитную части. Выше мы отметили, что магнитные минералы присутствуют только в бобовинах. Однако для получения магнитных частей не обязательно выделять бобовины. Магнитные части можно получать и непосредственно из неразделенных проб. В последнем случае немагнитная часть будет "сборной". В нее войдет определенный процент материала бобовин (остаток от выделения магнитной части) и весь

материал цемента. Химические анализы отдельных частей показали, что содержание галлия в магнитных частях в 2-5 раз больше, чем в немагнитных, и не зависит от содержаний алюминия и железа в них (табл.I). В тех случаях, когда чистота разделения была наилучшей, контраст получался наиболее разительным как в части абсолютных содержаний галлия, так и в отношении его к алюминию. Понятно, что специфика состава бобовин и степень их изменения сказываются и на общем содержании галлия и на его распределении. С изменением бобовин происходит перераспределение галлия между магнитной и немагнитной частями. В последних увеличивается и содержание галлия и галлий-алюминиевое отношение. Таким образом, если рассматривать только выветрелые бокситы, без магнитных минералов в них, то нельзя ответить на вопрос, с какими компонентами связан галлий. В этом случае можно только констатировать,что он присутствует в бокситах и его накопление объясняется близкой геохимической судьбой в процессах бокситообразования с алюминием и железом.

Чтобы подтвердить связь галлия с магнитными минералами железа, а не с минералами алюминия, попадающими в магнитную часть, мы разделили последнюю в бромоформе. То же сделали и для немагнитной части. Выделением тяжелой и легкой фракций достигалось максимальное обогащение одних проб соединениями железа, других - соединениями алюминия. Как и следовало ожидать,максимальные концентрации галлия приходятся на тяжелые фракции из магнитных частей (табл.I). Связь галлия с магнитными минералами железа подтверждается тем, что близкие по составу тяжелые фракции из магнитной и немагнитной частей по кремнезему, глинозему и окиси железа резко отличаются по содержанию галлия. Легкие фракции, из той и другой частей, также близки по составу, в том числе и по содержанию галлия.

Вопрос о зависимости между содержаниями галлия и алюминия проверялся также математически. Результаты вычисленных оценок коэффициентов корреляции между Al-Ga в бокситах всех типов, а также в отдельных разностях - каменистых, рыхлых, глинистых,магнитных и немагнитных частях показывают, что линейная зависимость в содержаниях отсутствует (табл.2). Наличие зависимости, близкой к линейной, подтверждается только в бокситоподобных глинах.

Распределение железа рассматривалось нами в магнитных и немагнитных частях бокситов. Линейная зависимость для пары Fe-Ga

Таблица 1

Химический анализ неразделенных проб бокситов и отдельных составляющих

№№ проб	Анализируемый материал	Содержание, %						Ga·10⁴
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	вал Fe_2O_3	ппп	Ga	Al
2118	Бобовины	1,68	2,10	31,58	44,51	17,45	0,0120	7,2
2187	—»—	4,06	2,10	44,66	25,86	23,47	0,0110	4,6
А-146-1	—»—	1,82	2,35	34,61	40,91	17,05	0,0085	4,6
2053-М	Магнитная часть из бобовин каменистого боксита.	3,44	2,34	30,90	42,98	17,67	0,0170	10,4
2113-М	—»— глинистого боксита.	7,06	2,00	36,48	35,02	19,03	0,0140	7,2
2060-М	Магнитная часть из каменистого боксита.	2,25	2,19	32,15	42,60	18,39	0,0110	6,5
2083-М	—»— из глинистого боксита.	4,20	1,90	34,34	40,86	17,53	0,0110	6,0
2019	Тяжелая фракция из магнитной части каменистого боксита.	2,26	1,36	25,04	48,60	22,91	0,0150	11,3
2021	Тяжелая фракция из немагнитной части каменистого боксита.	2,08	1,21	21,92	49,20	23,91	0,0025	2,2
2023	Тяжелая фракция из магнитной части каменистого боксита.	1,43	1,37	20,80	46,00	28,43	0,0115	10,5

2025	Тяжелая фракция из немагнитной части каменистого боксита.	2,46	1,08	19,52	48,50	25,51	0,0025	2,4
2117	Боксит каменистый	3,87	1,80	42,56	27,84	22,66	0,0070	3,1
2185	—»— рыхлый	5,82	1,42	45,75	21,83	24,53	0,0050	2,1
А-146-2	—»— глинистый	17.75	1.36	37.35	23.75	16,77	0,0035	1,8
2053-Н	Немагнитная часть из бобовин каменистого боксита	2,07	2,14	32,60	43,86	17,22	0.0030	1,7
2113-Н	—»— глинистого боксита	7,33	1,60	40,28	29,53	20,92	0,0050	2,3
2060-Н	Немагнитная часть из каменист. боксита.	3,22	1,73	36,80	36,30	20,49	0,0020	1,0
2083-Н	—»— из глинистого боксита	3,60	1,50	36.82	37,18	19,21	0,0030	1,5
2020	Легкая фракция из магнитной части каменистого боксита	3,20	0,89	47,04	20,00	27,46	0,0045	1,8
2022	Легкая фракция из немагнитной части каменистого боксита.	3,36	0,66	не опр.	13,36	29,61	0,0025	—
2024	Легкая фракция из магнитной части каменистого боксита	3,47	0,92	47,54	17,52	29,98	0,0040	1,6
2026	Легкая фракция из немагнитной части каменистого боксита.	3,19	0,81	45,38	15,40	32,52	0,0030	1,2

в них отсутствует (табл.2).

Таблица 2

Оценка коэффициента корреляции между Al-Ga и Fe-Ga в бокситах и их составляющих Софиевского месторождения

Анализируемый материал	Количество проб	Корр. пары	Значения коэфф.корреляции		Есть (+) или нет (-) зависимость
			вычисленные	допуст. теор. при rq=0,05*	
Бокситы всех типов	86	Al-Ga	0,047	0,212	-
" каменистые	41	"	-0,188	0,308	-
" рыхлые	19	"	0,09	0,456	-
" глинистые	26	"	0,03	0,392	-
Глины бокситоподобные	38	"	0,41	0,321	+
Магнитные части	29	"	-0,137	0,370	-
" "	29	Jn-Fe-Ga	0,302	0,370	-
Немагнитные части	29	Al-Ga	-0,09	0,370	-
" "	29	Fe-Ga	0,079	0,370	-

* По Б.Л. ван дер Вардену (1960)

При разделении проб на магнитную и немагнитную части учитывался весовой выход отдельных частей, что дает возможность подвести баланс распределения галлия. Из табл.3 следует, что магнитные части бокситов являются не только концентраторами, но и носителями галлия.

В пробах бокситов Софиевского месторождения основными глиноземными минералами являются гиббсит и каолинит. Содержание корунда в них незначительное. Нет никаких оснований считать, что именно последнему минералу обязаны магнитные части своим высоким содержанием галлия. Это тем более справедливо, что в гальках из конгломератовидных бокситов Аркалыкского месторождения, состоящих почти наполовину из корунда, содержание галлия не превышает 0,0080%, а галлий-алюминиевое отношение очень низкое - около 1,5. Ни высокое содержание глинозема в целом (до 65%), ни его распределение по минералам (корунд, гиббсит) не оказывают влияния на содержание галлия (табл.4).

Таблица 3

Распределение галлия в магнитных и немагнитных частях бобовин и неразделенных проб каменистых бокситов

Месторождение	Исходный материал	Магнитные части					Немагнитные части					Ga, г/т
		№№ проб	% выхода	Ga, г/т	баланс Ga		№№ проб	% выхода	Ga, г/т	баланс Ga		
					г/т	%				г/т	%	
Софиевское	Бобовины каменистого боксита	2053-М	45	170	76,5	82,3	2053-Н	55	30	16,5	17,7	93,0
	—»—	2082-М	55	130	71,5	81,9	2082-Н	45	35	15,8	18,1	87,3
	Боксит каменистый	2060-М	40	110	44,0	78,6	2060-Н	60	20	12,0	21,4	56,0
	—»—	А-156-М	25	130	32,5	55,4	А-156-Н	75	35	26,2	44,6	58,7
Аркалыкское	—»—	62-15-М	20	130	26,0	45,0	62-15-Н	80	40	32,0	55,0	58,0
	—»—	62-19-М	15	120	18,0	23,0	62-19-Н	85	70	60,0	77,0	78,0
Краснооктябрьское	—»—	КО-14-М	25	180	45,0	55,0	КО-14-Н	75	50	37,0	45,0	82,0
	—»—	КО-31-М	20	100	20,0	42,0	КО-31-Н	80	35	28,0	58,0	18,0
Козыревское	—»—	К-19-М	30	95	28,5	58,0	К-19-Н	70	30	21,0	42,0	49,5
	—»—	К-85-М	35	95	33,2	67,0	К-85-Н	65	25	16,3	33,0	49,5

Таблица 4.

Химический и минералогический состав бокситов и отдельных составляющих.

№ проб	Анализируемый материал	Содержание, %					Ga·10⁴	Содержание, %		
		SiO_2	Al_2O_3	Вал Fe_2O_3	ппп	Ga	Al	као-линит	гиббсит	корунд
62-19	Боксит конгломератовидный	3,04	54,35	17,30	23,48	0,0080	2,8	6,46	65,16	9,25
62-19-М	Магнитная часть из пробы 62-19	3,87	54,52	26,08	14,15	0,0120	4,1	8,33	37,49	26,72
62-19-Н	Немагнитная —»—	2,90	54,85	14,33	25,43	0,0070	2,4	6,16	70,97	6,05
62-19-Г	Гальки плотные, невыветрелые (среднее из 4-х анализов).	4,57	63,56	17,75	12,69	0,0050	1,5	4,86	34,60	39,06
62-19-Г-Т	Тяжелая (уд. вес больше 3.1) фракция из галек (среднее из 3-х анализов).	4,54	66,08	20,20	7,01	0,0050	1,4	4,88	18,22	52,28
62-19-Г-О	Гальки, обработанные конц. соляной кислотой.	10,68	77,48	5,47	2,19	0,0040	1,0	15,69	нет	71,28
2091	Боксит каменистый	2,17	50,43	17,43	27,11	0,0045	1,7	4,63	74,35	нет
2093	Бобовины	2,52	44,35	27,13	22,70	0,0120	5,1	5,38	64,19	—»—
2093-М	Магнитная часть из пробы 2093	1,03	26,40	53,46	13,48	0,0340	24,3	2,17	38,80	—»—
2093-Н	Немагнитная —»—	2,63	50,28	18,43	26,68	0,0035	1,3	5,51	73,73	—»—
2093-Т	Тяжелая (уд. вес больше 3.1) фракция из пробы 2093	1,29	18,70	60,76	13,74	0,0180	18,1	2,79	26,95	—»—
2093-Л	Легкая (уд. вес. меньше 3,1) фракция —»—	2,76	42,70	19,75	31,34	0,0065	2,9	5,91	61,78	—»—

Примечание: Часть SiO_2 в пробах 62-19-Г, -Г-Т и -Г-О отнесена к кварцу.

Рассматривая бокситы Краснооктябрьского месторождения, в той или иной степени сидеритизированные, отметим характерные особенности.

I) При сидеритизации бокситов содержание алюминия и галлия не понижается (% сидерита в пробах от 0 до 23.0). 2) Количественное соотношение минералов свободного глинозема не влияет на содержание и распределение галлия. 3) Вторичные минералы - сидерит, кальцит и др. развивались в рудной толще не повсеместно, а локально. 4) По нахождению галек и катунов боксита в бокситах можно судить о механическом переотложении материала и имевших место перерывах в бокситонакоплении.

В бокситах Козыревского месторождения, расположенного недалеко от Краснооктябрьского, широко развиты конгломератовидные бокситы с гальками мартитового состава. Такие гальки,поступавшие в бокситовую толщу из железорудного месторождения контактово-метасоматического генезиса, не содержат галлия (меньше 5 г/т). Это положение подтверждается и на рудах Ново-Ильиновского месторождения, где железистый, в основном мартитовый, материал превалирует над глиноземным.

При обработке проб бокситов соляной кислотой галлий отделяется от алюминия. Об этом свидетельствуют как низкие содержания галлия в искусственно обесцвеченных пробах (до 5 г/т), так и низкие величины параэлементных соотношений в них (до 0,2).Подобное отделение говорит о **независимости** галлия от алюминия, т.е. отсутствие кристаллохимической связи между элементами в минералах свободного глинозема. В то же время небольшая часть галлия остается в обработанных соляной кислотой пробах. Эта часть галлия, по нашему мнению, приходится на терригенный каолинит, в котором имеет место изоморфное замещение Ga-Al.

В соответствии с представлениями о путях образования каолинита и гиббсита (Шерман, 1952; Гинзбург и др., 1962) и материалом, изложенным выше, можно нарисовать следующую картину поведения галлия и алюминия:

I) магматические → гидроокиси алюминия,
минералы → гидроокиси галлия;

2) магматические минералы → вторичные алюмосиликатные глинистые минералы (каолинит, галлуазит, монтмориллонит и др.
→ гидроокиси алюминия,
→ гидроокиси галлия.

Таким образом, по нашим представлениям, в процессе бокситообразования происходит нарушение кристаллохимической связи галлий - алюминий в магматических и глинистых минералах с образованием собственных гидроокисей. Имея бо́льший ионный радиус, чем у алюминия, галлий первым будет покидать кристаллическую решетку указанных минералов. Имея больший ионизационный потенциал, а следовательно, и большее сродство к аниону, галлий первым по сравнению с алюминием будет гидролизоваться. Вхождение галлия в кристаллическую решетку гиббсита исключается и тем, что галлий не образует устойчивой тригидроокиси. Обратное допущение будет противоречить качественному правилу соосаждения: "микрокомпонент захватывается твердым телом, образующимся путем кристаллизации или осаждения, если этот микрокомпонент может участвовать в нормальном построении решетки, т.е. если он образует кристаллы,изоморфные с кристаллами макрокомпонента" (Гайсинский, 1961).И галлий и алюминий после "освобождения" от связи с кремнием дают многоводные гидроокиси, которые дегидратируются с разной скоростью и до разных конечных инстанций. Для алюминия это будет тригидроокись, для галлия - моногидроокись типа $HGaO_2$.Галлий первым гидролизуется и скорее достигнет устойчивой фазы. Следовательно, и по этим соображениям изоморфизм не допускается. Выявленное нами независимое поведение галлия от алюминия при формировании бокситового вещества достаточно веско подтверждает мысль Н.М.Страхова (1953) о разделении элементов в период кристаллизации вещества в осадке.

Накопление галлия в магнитных частях бокситов можно объяснить различной сорбционной способностью гидроокисей алюминия и железа по отношению к гидроокиси галлия. Очевидно, первые порции железа,поступавшего из фемических минералов при их разложении, сорбировали максимальное количество галлия, поступавшего в раствор из этих же фемических минералов и частично салических. Течение этого процесса обеспечивается очень близкими pH выпадениями гидроокисей железа (2,48-4,5) и галлия (3,0-4,2), а также лучшей сорбционной способностью гидроокиси железа по сравнению с гидроокисью алюминия. При формировании вещества бобовин гидроокислы железа дегидратируются и приобретают магнитные свойства, продолжая удерживать на своей поверхности сорбционными силами гидроокись галлия ($HGaO_2$). При изменении магнитных минералов в немагнитные в условиях гипергенеза сорбционные связи нарушаются,и ги-

дроокись галлия рассеивается. На основании экспериментов по электродиализу, Н.И.Разенкова и Г.Ф.Галактионова (1961) установили, что процесс сорбции галлия на гидроокислах железа идет быстро; равновесное состояние практически достигается через 3 часа взбалтывания системы; обработка растворами с pH 3,5-9,7 не приводит к удалению хотя бы части сорбированного галлия; процесс сорбции на естественном лимоните меньше такового для свежеосажденной гидроокиси железа; сорбированные ионы галлия в виде $Ga(OH)^{-4}$ переходят в нейтральной среде в нормальную гидроокись.

Косвенным подтверждением наших выводов о разных формах присутствия галлия в бокситах являются данные Е.Паппа и др.(1955, 1956). Эти авторы указывают, что в производстве глинозема около 30% галлия остается в красном шламе, 10-20% переходит в глинозем, а остальное количество находится в щелочном растворе.Из последнего галлий выделяется при электролизе. Благоприятному течению процесса мешает относительно высокая концентрация алюминия ($Al:Ga > 100$). Если в неразделенных пробах бокситов алюминий-галлиевое отношение (в весовых процентах) составляет 4000:1 и больше, то в магнитных частях из бокситов, полученных нами, оно падает до 400:1 и меньше. Создаются благоприятные возможности для раздельного получения галлия и алюминия.

Если предположение О.В.Вершковской с сотрудниками (1960) о самой тесной связи галлия с алюминием в экзогенных процессах, в том числе процессах бокситообразования, отвечает действительности, то в диаспор-бёмитовых бокситах Северного Урала следует ожидать более высокие содержания галлия, чем в гиббситовых бокситах Казахстана, в связи с различными содержаниями в них глинозема.На самом деле картина обратная.

Бокситы Северного Урала содержат 0,004-0,005 % галлия,т.е. очень мало с учетом содержания алюминия в них (порядка 25-30 %). Возможно, что низкие содержания галлия указывают на разделение элементов, наиболее вероятное в щелочной среде и связанное с разной основностью их гидроокисей. Низкие величины галлий-алюминиевого отношения (1,3-1,7) могут свидетельствовать о рассеивании галлия.

Крайним выражением разделения алюминия и галлия служит метасоматический каолинит из "тигрового" боксита. В этом каолините определено 0,0010 % галлия, т.е. в пять раз меньше, чем в боксите. Интенсивную каолинизацию диаспор-бёмитовых бокситов, залегаю-

щих под серыми, сильно трещиноватыми известняками, автор наблюдал на Третьем Северном руднике Петропавловского бассейна. Первоначальный облик бокситов утрачивается. Они превращаются в "тигровые", состоящие из молочно-белого каолинита с реликтами темно-бурого боксита. Отчетливое разделение алюминия и галлия наблюдается и в зоне сернокислотного выветривания на месторождении Межевой Лог Южно-Уральского бассейна. Образующиеся вторичные минералы подробно описаны А.К.Гладковским и А.К.Шаровой (1960). Анализы показали, что гиббсит, аллофан и сульфат алюминия содержат галлия меньше 5 г/т, тогда как в красном яшмовидном боксите найдено 60 г/т галлия.

Из приведенного материала видно, что содержание галлия в минералах глинозема в значительной степени зависит от путей образования этих минералов. Связь галлия с алюминием является далеко не универсальной. Указание разных авторов на присутствие галлия в габбсите следует понимать как парагенетическую ассоциацию гидроокисей - тригидроокиси алюминия и моногидроокиси галлия, которая возможна в слабокислой и нейтральной средах.

В заключении диссертационной работы рассматриваются содержания галлия в сильно железистых бокситах Высокопольского месторождения Южной Украины и Барзасском месторождении Западной Сибири, для которых предполагается генетическая связь с амфиболитами. Бокситы первого месторождения отличаются от казахстанских землистым сложением, высоким содержанием железа и низким - титана. В малокремнистых бокситах также очень мало галлия. Ю.Б.Басс (1958) для бокситов юга Украины различает осадочные залежи и элювиальные. Изученный нами разрез по скважине на участке Шестерня можно представить как элювиальный, обогащенный в отдельных горизонтах инфильтрационным гиббситом. Этот минерал концентрируется в гранулах, стяжениях, выполняет поры, трещинки и не несет в себе галлия.

Бокситы Барзасского месторождения почти не отличаются от Казахстанских как по структуре, так и по составу, в том числе по содержанию галлия. По данным К.Ф.Терентьевой и Ф.Г.Пасовой (1962), коэффициент концентрации галлия в бокситах Барзасского месторождения по отношению к кларку его в земной коре (0,0015 %) равен 2,0-2,2. По нашим данным, эти цифры должны быть повышены до 3-4.

З А К Л Ю Ч Е Н И Е

Проделанная нами работа позволяет по-новому осветить некоторые вопросы геохимии галлия в зоне гипергенеза, в частности, в процессе образования бокситов. Наши выводы опираются на большой фактический материал, учитывают специфические свойства галлия и ту сумму знаний об элементе, которая накоплена в отечественной и зарубежной литературе за длительную историю его изучения.

I. Из данных разных авторов, приведенных в обзорной главе, видно, что представления о геохимии галлия в бокситах основываются на теории изоморфизма. Согласно этой теории Ga замещает Al в кристаллической структуре глиноземных минералов. Считается, что содержание Ga в бокситах определяется содержанием Al в них.

2. Не трудно заметить, что изложенное в пункте I положение заимствовано из геохимии галлия в изверженных горных породах и не опирается на экспериментальные данные применительно к бокситам.

3. Нами показано, что: I) Ga неравномерно распределен в бокситах. Его больше в бобовинах и меньше в цементе, и это распределение линейно не зависит от содержаний Al. 2) Ga неравномерно распределен в бобовинах. Его больше в магнитной части и меньше в немагнитной, тогда как содержание Al в немагнитной части значительно превышает содержание Al в магнитной. 3) Содержание Ga в бобовинах и цементе, а также в магнитной и немагнитной частях не определяется и количеством окисного железа. При близких содержаниях Fe^{+3} в отдельных составляющих бокситов количество Ga в них существенно разнится. 4) Высказанное в предыдущем пункте положение подтверждается распределением Ga по тяжелым и легким фракциям, выделенным из магнитных и немагнитных частей. При близких содержаниях Al и Fe^{+3} в тяжелых фракциях из магнитной и немагнитной частей содержание Ga в них далеко не одинаковое. Ga значительно больше (в 5-I0 раз) в тяжелой фракции из магнитной части по сравнению с таковой из немагнитной части. 5) В бокситах природно обесцвеченных, т.е. практически лишенных окисного железа, содержание галлия такое же (или близкое), как и в сильно железистых разностях. 6) Как следствие из пунктов I-5 вытекает, что содержание Ga в бокситах и их отдельных составляющих линейно не зависит от содержаний свободного глинозема, заключенного в гиббсите и корунде.

4. На основании проделанной работы мы приходим к выводу, что галлий поступает в бокситы, благодаря процессам гидролиза и распределяется в зависимости от сорбционной силы основных рудообразующих минералов. Как показано Н.И.Разенковой и другими исследователями, лучшим сорбентом по отношению к Ga является свежеосажденная гидроокись железа. В процессе становления бокситов происходит дегидратация этих окислов и переход их в магнитные минералы. Таким образом, первые порции железа, фиксируемые в бобовинах, несут на себе основную часть галлия. Очевидно, здесь сказывается также близость pH выпадения из растворов гидроокисей Ga и Fe.

5. Часть галлия, присутствующего в бокситах, обязана своим поступлением терригенным минералам, в первую очередь каолиниту. В последнем, по-видимому, Ga^{+3} изоморфно замещает Al^{+3}.

Автор далек от мысли, что все вопросы геохимии галлия в бокситах разрешены. Чтобы осуществить подобную задачу, необходимы усилия многих специалистов с привлечением материала по бокситам разных генетических типов и из разных районов мира. Хочется надеяться, что работы по изучению малых элементов в бокситах будут успешно развиваться на экспериментальной основе и высокоточной технике анализа. Это позволит объективно оценить закономерности их распределения и наметить пути промышленного получения.

ПЕЧАТНЫЕ РАБОТЫ АВТОРА
ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. К вопросу о распределении галлия в бокситах. Совместно с В.А.Теняковым. Геохимия, № 8, 1962.

2. О среднем содержании галлия в глинах. Совместно с В.А.Теняковым. ДАН СССР, т.151, № 2, 1963.

3. О балансе галлия в бокситах. Совместно с В.А.Теняковым. ДАН СССР, т.151, № 6, 1963.

4. О близости галлия к трехвалентному железу. Совместно с В.И.Серых. Акта геологика, т.10, № 1-2, 1966.

5. Некоторые вопросы геохимии галлия в бокситах. В кн.Генезис бокситов. Изд-во "Наука", М., 1966.

Подписано к печати 24 ноября 1969 г.
Т-16421. Заказ № 74 Тираж 200.

Ротапринт ИМГРЭ
Москва, К-12, ул.Куйбышева, 8.